



IFW

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q80781

Takeyoshi KANO, et al.

Appln. No.: 10/828,472

Group Art Unit: not yet assigned

Confirmation No.: not yet assigned

Examiner: not yet assigned

Filed: April 21, 2004

For: PATTERN FORMING METHOD, IMAGE FORMING METHOD, FINE PARTICLE  
ADSORPTION PATTERN FORMING METHOD, CONDUCTIVE PATTERN FORMING  
METHOD, PATTERN FORMING MATERIAL AND PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority  
were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said  
priority documents.

Respectfully submitted,

Darryl Mexic  
Registration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE  
23373  
CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-115984  
Japan 2003-129150  
Japan 2003-179442  
Japan 2004-079009

Date: May 27, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 2 1 日  
Date of Application:

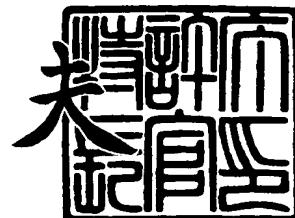
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 5 9 8 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 1 5 9 8 4 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04915

【提出日】 平成15年 4月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004  
G03F 7/027

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加納 文嘉

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成方法、画像形成方法及び平版印刷版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターンを形成する工程と、

を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターンを形成する工程と、

該親／疎水性パターンにおける親水性領域又は疎水性領域に色材を付着させる工程と、

を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与し、該エネルギーが付与された箇所にグラフト重合を用いてグラフトポリマーを生成させて形成した親／疎水性パターンと、

を備えることを特徴とする平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、パターン形成方法及びパターン形成材料、画像形成方法及び画像形

成材料、並びに、平版印刷版に関し、より詳細には、種々の用途に応用し得るパターン形成材料及びパターン形成方法、画質及び解像度に優れた画像を容易に形成することができ、平版印刷版やディスプレイ材料に適用し得る画像形成材料及び画像形成方法、並びに、前記パターン形成方法を用いて作製される平版印刷版に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、種々の分野において、微細なパターンを形成する技術が注目されている。中でも、微細な親／疎水性パターン形成方法が着目されており、このような親／疎水性パターンの形成方法としては、例えば、表面に凸状パターンを有するスタンプを成形し、該凸部に疎水性分子を付着させた後、該疎水性分子を基板に転写し、また、転写されていない部分に親水性分子を付着させることで、親／疎水性領域からなるパターンを形成する技術が知られている（例えば、特許文献1参照）。このようにして作製された親／疎水性パターンは、各種機能デバイス、DNAチップなどに有用である。しかしながら、この技術によれば、微細で緻密なパターンを形成することはできるが、特殊な材料を用いる必要があり、かつ、大面積の画像形成などへの応用が困難であった。

#### 【0003】

そこで、大面積の画像形成への応用に関する技術としては、疎水的な基板の全面に親水性のグラフト重合体からなる親水性層を形成させた後、レーザー露光により画像様に基板表面から親水性層をアブレーションにより除去することで、親水性層と疎水的な基板表面とからなるパターン（画像部及び非画像部）が形成される方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。この方法によれば、パターンの転写の工程を必要としないため、作製された親／疎水性パターンにインキと水を付着させて、大面積の平版印刷版材料として使用することができる。しかしながら、この親／疎水性パターン形成方法は、親水性層を除去するのに高エネルギーを要するため高価な高出力レーザーが必要であり、更に、形成された画像の画質や解像度も満足のいくものではなかった。

#### 【0004】

この課題に対し、より低エネルギーでパターンを形成する方法としては、1. ポリスチレン膜を $\gamma$ 線を用いて架橋を架ける、2. スチレンユニット部をクロロメチル化する、3. ジチオカーバメートを膜表面に結合させ、膜表面に光重合開始剤を結合させる、4. モノマー溶液に浸漬し、画像様に活性光線を当てる、という工程を経てグラフトポリマーの生成部と非生成部とを形成し、親/疎水パターンを作成する方法が知られている（例えば、非特許文献1参照。）。しかしながら、この手法では、親/疎水性パターンを形成するために4工程も必要で、作業が煩雑であるという問題点があった。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開2002-283530公報

##### 【特許文献2】

特開平11-119413号公報

##### 【非特許文献1】

松田 武久等著“Langmuir 15巻”1999年、5560頁～5566頁

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、上記問題点を考慮してなされた本発明の目的は、特殊な材料や化合物、また、高エネルギーを必要とすることなく、簡易な方法で、広範囲に応用可能な微細で鮮明なパターンを形成することのできるパターン形成方法と、該パターン形成方法を用いた、画質及び解像度に優れた画像形成方法と、更に、当該パターン形成方法により作製された平版印刷版を提供することである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討した結果、下記に示す手段により上記目的が達成されることを見だし本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

即ち、本発明のパターン形成方法は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する

官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターンを形成する工程と、  
を有することを特徴とする。

前記重合開始層を設ける工程において、前記架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましく、更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

#### 【0009】

また、本発明の画像形成方法は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターンを形成する工程と、

該親／疎水性パターンにおける親水性領域又は疎水性領域に色材を付着させる工程と、  
を有することを特徴とする。

前記重合開始層を設ける工程において、前記架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましく、更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

#### 【0010】

更に、本発明の平版印刷版は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、



該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与し、該エネルギーが付与された箇所にグラフト重合を用いてグラフトポリマーを生成させて形成した親／疎水性パターンと、  
を備えることを特徴とする。

また、本発明の平版印刷版において、前記重合開始層の架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましく、更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

#### 【0011】

本発明においては重合開始層と、生成されるグラフトポリマーと、の親／疎水性は逆の関係にあること、すなわち、疎水性表面を有する重合開始層を用いた場合には、重合性基を有する化合物として親水性化合物を使用し、親水性表面を有する重合開始層を用いた場合には、重合性基を有する化合物として疎水性化合物を使用することが、親／疎水性パターンを形成する上で必要である。これらの中でも、通常は重合開始層が疎水性表面を有することが多いため、親水性化合物とを組み合わせ、疎水性表面上に親水性のグラフトポリマーを生成させることが好ましい。

#### 【0012】

本発明の作用は明確ではないが、以下のように推測される。

本発明によれば、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層の表面に、グラフトポリマーが生成することから、グラフトポリマーの生成工程（グラフト重合）に用いる化合物（例えば、モノマー）を含有する溶液を接触させた場合に、その溶液中に重合開始層中の開始剤成分（重合開始能を有する成分）が溶出することを防止することができる。その結果、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられ、重合開始層表面には直接結合したグラフトポリマーのみが画像様に生成されることになる。また、本発明によれば、重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋することで重合開始層を設け、その表面に直接グラフトポリマーを生成させるという、簡易な操作で親／疎水性パターンを

形成することができる。

また、本発明のパターン形成方法は、例えば、疎水性の重合開始層表面に、その重合開始層上に、優れた親水性を有するグラフトポリマーを生成させるという方法を用いている。このように親水性領域がグラフトポリマーからなる場合、運動性の優れたグラフトポリマーの特性により、発現されるその親水性が優れたものとなるため、本発明のパターン形成方法を用いて形成された親／疎水性パターンは、親水性領域と疎水性領域（重合開始層表面）との性質の差が特に大きくなり、親水性領域と疎水性領域との間に明確な境界を付与することができると思われる。従って、かかる親／疎水性パターンは、緻密さや精細さを求められるような、種々の用途に応用することが容易になる。

#### 【0013】

更に、本発明のパターン形成方法により形成された親水性領域に、色材を付着させる工程を有する本発明の画像形成方法では、上述のように、親水性領域と疎水性領域との性質の差が大きいため、色材の付着（吸着）が正確となり、所望される画質や解像度の画像を形成することが可能となる。更には、本発明の画像形成方法において、グラフトポリマーに色材を付着させる場合には、かかる色材が強固に吸着し、かつ、グラフトポリマーと重合開始層との結合も強固であり、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーが副生しないことから、画像の耐久性が良好なものとなる。

加えて、本発明のパターン形成方法により形成された親／疎水性パターンは、上述のように、親水性領域と疎水性領域との性質の差が大きいため、平版印刷版として使用した際にも、疎水性領域（画像部）にはインクが、親水性領域（非画像部）には湿し水がが正確に付着し、高画質・高解像度の印刷物を得ることが可能となると共に、親水性領域がグラフトポリマーからなる場合には、その優れた親水性により、被画像部の汚れが防止され、高品質の印刷物を得ることができる。また、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーが副生しないことから、画像部及び非画像部の耐久性が良好なものとなる。

#### 【0014】

#### 【発明の実施の形態】

まず、本発明のパターン形成方法、及び画像形成方法について、詳細に説明する。

[パターン形成方法及び画像形成方法]

本発明のパターン形成方法及び画像形成方法は、共に、(1) 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、(2) 該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターンを形成する工程と、を有する。以下、この(1)、及び(2)の工程について説明する。

【0015】

＜支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程＞

まず、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける方法について説明する。

重合開始層を構成する、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー（以下、適宜、特定重合開始ポリマーと称する。）としては、重合開始能を有する官能基（以下、適宜、重合開始基と称する。）を有する共重合成分と、架橋性基を有する共重合成分と、を含む共重合体であることが好ましい。

【0016】

[重合開始能を有する官能基を有する共重合成分]

特定重合開始ポリマーを構成する重合開始基を有する共重合成分としては、側鎖に、以下に示す重合開始能を有する構造が官能基としてペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

重合開始能を有する構造としては、(a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリアルビイミ

ダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) 活性エステル化合物、(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、(k) ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記(a) ~ (k) の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

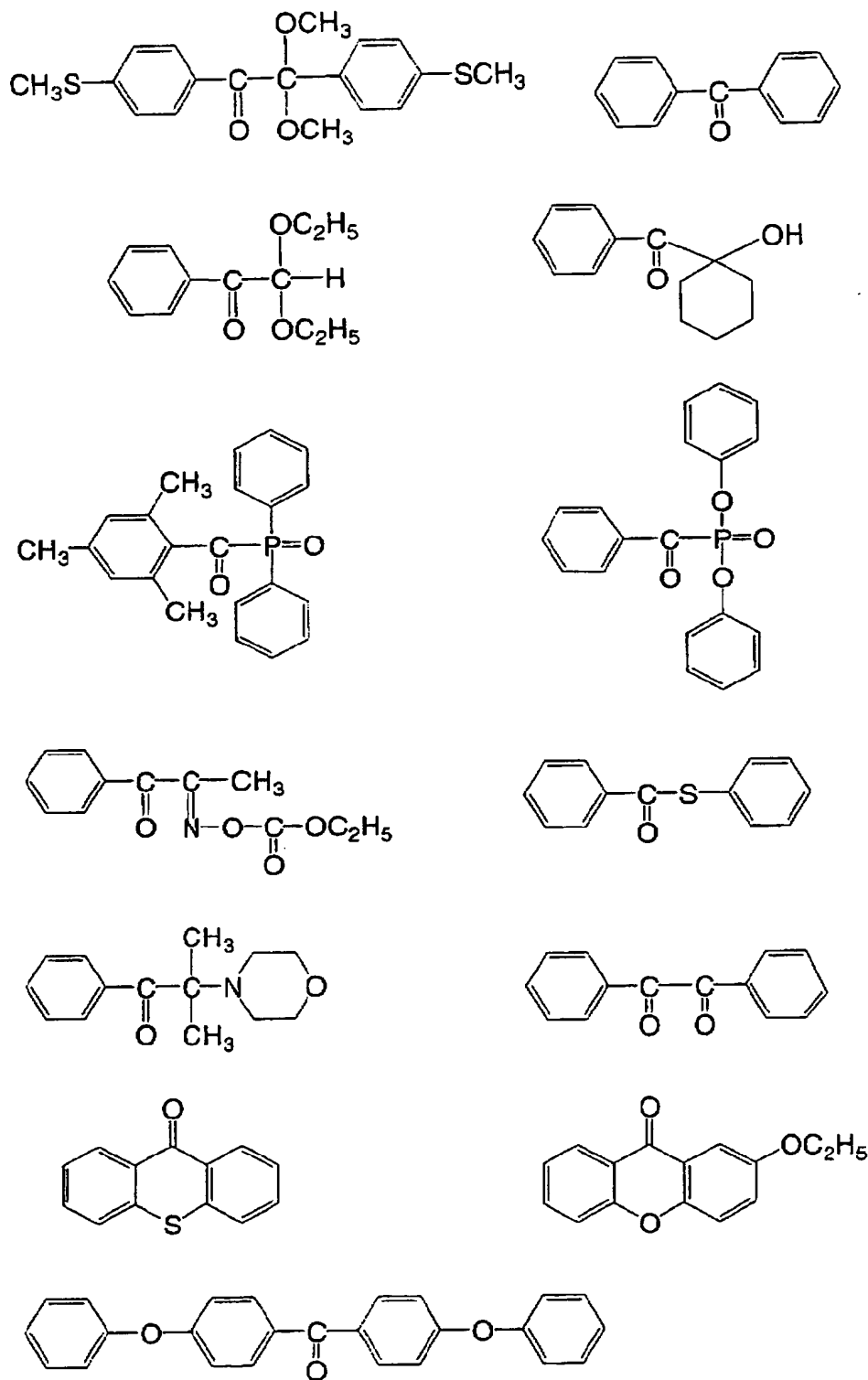
#### 【0017】

##### (a) 芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(a) 芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77-117 記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

#### 【0018】

## 【化1】



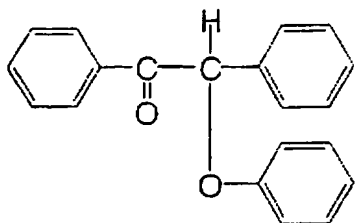
## 【0019】

中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭 47-6416 記載の  $\alpha$ -チオベンゾフェノン化合物、特公昭 47-3981 記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0020】

【化 2】

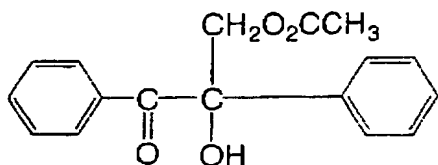


【0021】

特公昭 47-22326 記載の  $\alpha$ -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0022】

【化 3】

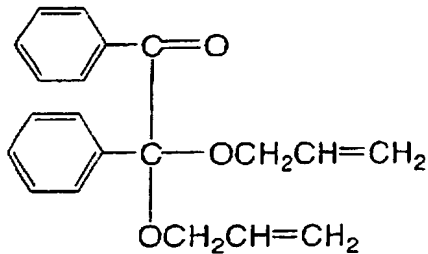


【0023】

特公昭 47-23664 記載のベンゾイン誘導体、特開昭 57-30704 記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 60-26483 記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0024】

## 【化 4】

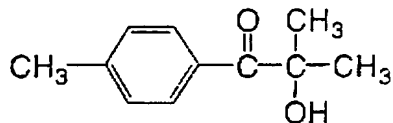


## 【0025】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0026】

## 【化 5】

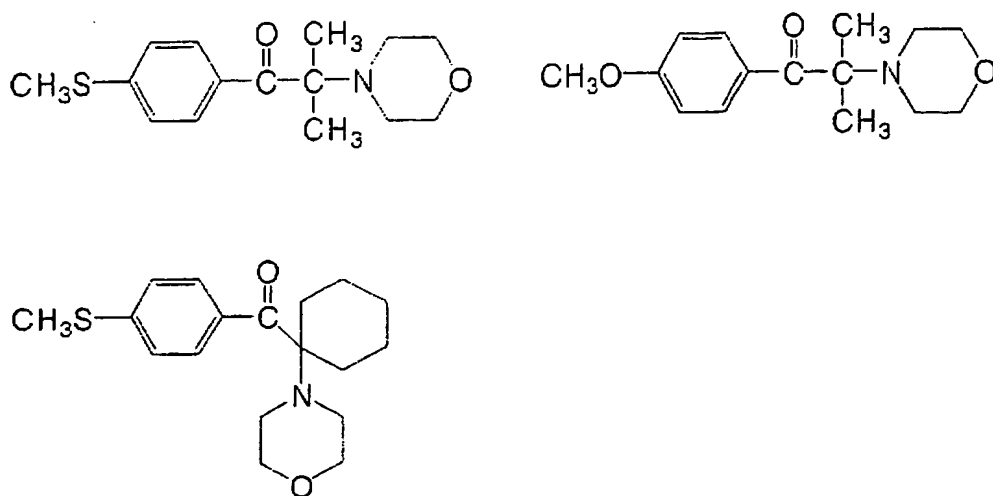


## 【0027】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の $\alpha$ -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0028】

## 【化6】

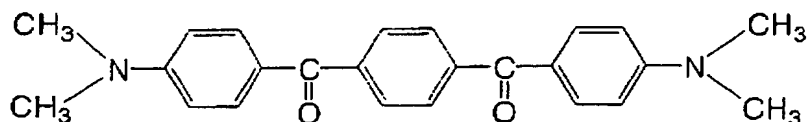


## 【0029】

特開平2-211452記載のp-ジメチルアミノベンゾイルベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0030】

## 【化7】

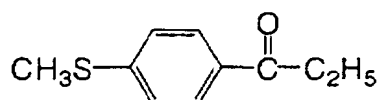


## 【0031】

特開昭61-194062記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0032】

## 【化8】



## 【0033】

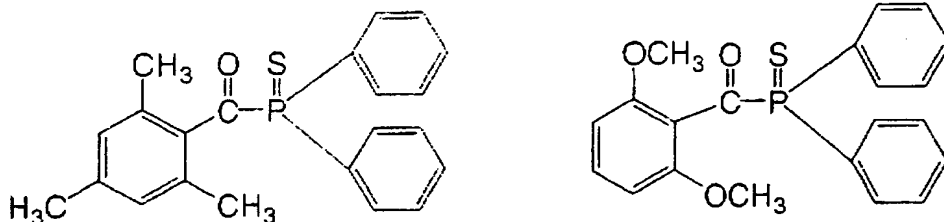
特公平2-9597記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物



が挙げられる。

【0034】

【化9】

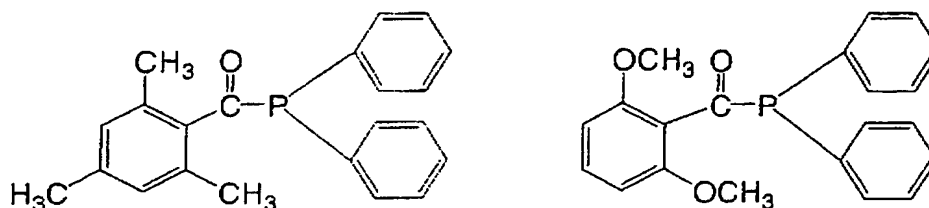


【0035】

特公平2-9596記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0036】

【化10】



【0037】

また、特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることできる。

【0038】

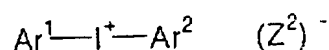
(b) オニウム塩化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(b)オニウム塩化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。

【0039】

## 【化 11】

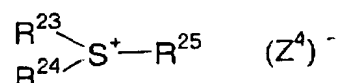
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



## 【0040】

一般式 (1) 中、 $\text{Ar}^1$  と  $\text{Ar}^2$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$  はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

## 【0041】

一般式 (2) 中、 $\text{Ar}^3$  は、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。(

Z<sup>3</sup>)<sup>-</sup>は (Z<sup>2</sup>)<sup>-</sup>と同義の対イオンを表す。

#### 【0042】

一般式 (3) 中、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z<sup>4</sup>)<sup>-</sup>は (Z<sup>2</sup>)<sup>-</sup>と同義の対イオンを表す。

#### 【0043】

本発明において、好適に用いることのできる (b) オニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号 [0030] ~ [0033]、特開2001-305734号公報の段落番号 [0048] ~ [0052]、及び、特開2001-343742号公報の段落番号 [0015] ~ [0046] に記載されたものなどを挙げることができる。

#### 【0044】

##### (c) 有機過酸化物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (c) 有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) ブタン、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス (ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2

, 5-ジ (ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-キサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ (t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等が挙げられる。

#### 【0045】

これらの中でも、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

#### 【0046】

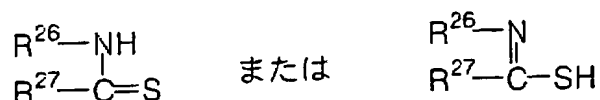
## (d) チオ化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0047】

【化12】

一般式 (4)



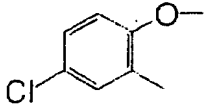
【0048】

(一般式 (4) 中、 $\text{R}^{26}$  はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 $\text{R}^{27}$  は水素原子又はアルキル基を示す。また、 $\text{R}^{26}$  と  $\text{R}^{27}$  は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい 5 員ないし 7 員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数 1 ～ 4 個のものが好ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数 6 ～ 10 個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシキ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 $\text{R}^{27}$  は、好ましくは炭素原子数 1 ～ 4 個のアルキル基である。一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0049】

【表 1】

No.	R <sup>26</sup>	R <sup>27</sup>
1	-H	-H
2	-H	-CH <sub>3</sub>
3	-CH <sub>3</sub>	-H
4	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
5	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
7	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-CH <sub>3</sub>
8	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
9	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
10	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
11	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
12	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>
13	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
14	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
16	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-	
17	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-	
18	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-S-	
19	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-	
20	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -S-	
21	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	
22	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -O-	
23	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	
24	-CH=CH-N(CH <sub>3</sub> )-	
25	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -S-	
26	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-S-	
27	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-	
28	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
29	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-	
30	-N=C(SCH <sub>3</sub> )-S-	
31	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-	
32		

【0050】

(e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、特公昭 45-37377 号、特公昭 44-86516 号記載のロフィンダイマー類、例えば、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ブromoフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (m-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (o, o'-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ニトロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-メチルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-トリフルオロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

#### 【0051】

##### (f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (f) ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

#### 【0052】

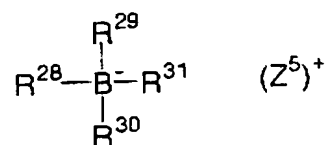
##### (g) ボレート化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (g) ボレート化合物の例としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げることができる。

#### 【0053】

## 【化 13】

## 一般式 (5)



## 【0054】

(一般式 (5) 中、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$  及び  $\text{R}^{31}$  は互いに同一でも異なってもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$  及び  $\text{R}^{31}$  はその 2 個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$  及び  $\text{R}^{31}$  のうち、少なくとも 1 つは置換若しくは非置換のアルキル基である。( $\text{Z}^5$ )<sup>+</sup> はアルカリ金属カチオン又は第 4 級アンモニウムカチオンを示す。)

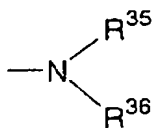
## 【0055】

上記  $\text{R}^{28}$ ～ $\text{R}^{31}$  のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数 1～18 のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子 (例えば、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$  など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基 (好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$  (ここで  $\text{R}^{32}$  は、水素原子、炭素数 1～14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$  又は  $-\text{OR}^{34}$  (ここで  $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{34}$  は炭素数 1～14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

## 【0056】



## 【化 14】



## 【0057】

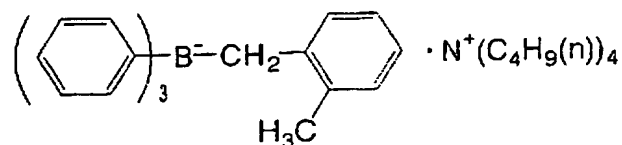
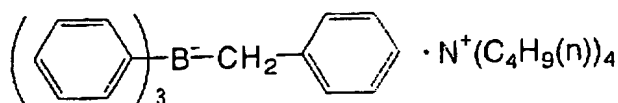
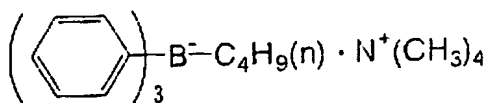
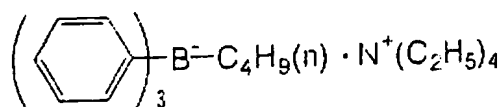
(式中、 $\text{R}^{35}$ 、 $\text{R}^{36}$ は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)

## 【0058】

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

## 【0059】

## 【化15】



## 【0060】

## (h) アジニウム化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (h) アジニウム塩化合物としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号並びに特公昭46-42363号記載のN-O結合を有する化合物群を挙げることができる。

## 【0061】

## (i) 活性エステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (i) 活性エステル化合物としては、特公昭62-6223記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

## 【0062】

## (j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

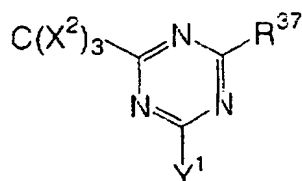
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (j) 炭素ハロゲン

結合を有する化合物としては、下記一般式 (6) から (12) のものを挙げることができる。

【0063】

【化16】

一般式 (6)



【0064】

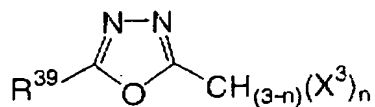
上記一般式 (6) で表される化合物。

(一般式 (6) 中、 $X^2$  はハロゲン原子を表わし、 $Y^1$  は  $-C(X^2)_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{38}$ 、 $-NR^{38}$ 、 $-OR^{38}$  を表わす。ここで  $R^{38}$  はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また、 $R^{37}$  は  $-C(X^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)

【0065】

【化17】

一般式 (7)



【0066】

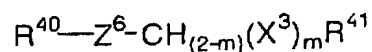
上記一般式 (7) で表される化合物。

(一般式 (7) 中、 $R^{39}$  は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 $X^3$  はハロゲン原子であり、 $n$  は 1 ~ 3 の整数である。)

【0067】

## 【化18】

一般式(8)



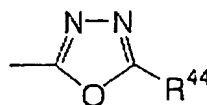
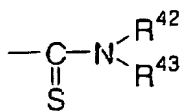
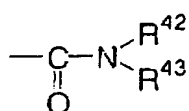
## 【0068】

上記一般式(8)で表される化合物。

(一般式(8)中、 $R^{40}$ は、アリール基又は置換アリール基であり、 $R^{41}$ は、以下に示す基又はハロゲンであり、 $Z^6$ は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ である。また、 $X^3$ はハロゲン原子であり、 $m$ は1又は2である。)

## 【0069】

## 【化19】



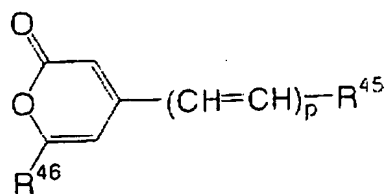
## 【0070】

(式中、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 $R^{44}$ は一般式(6)中の $R^{38}$ と同じである。)

## 【0071】

## 【化20】

一般式(9)



## 【0072】

上記一般式(9)で表される化合物。

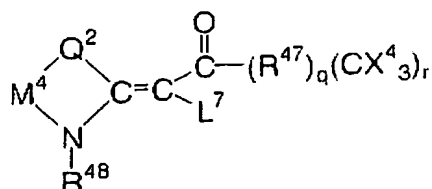
(一般式(9)中、 $R^{45}$ は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であ

り、 $R^{46}$ は炭素原子1～3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 $p$ は1、2又は3である。)

【0073】

【化21】

一般式(10)



【0074】

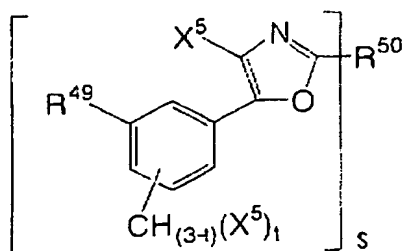
上記一般式(10)で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

(一般式(10)中、 $L^7$ は水素原子又は式： $CO-(R^{47})_q(C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 $Q^2$ はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1, 2-イレン基、1, 2-フェニレン基又はN-R基であり、 $M^4$ は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1, 2-アリーレン基であり、 $R^{48}$ はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアルキル基であり、 $R^{47}$ は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 $X^4$ は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q=0$ 及び $r=1$ であるか又は $q=1$ 及び $r=1$ 又は2である。)

【0075】

【化22】

一般式(11)



## 【0076】

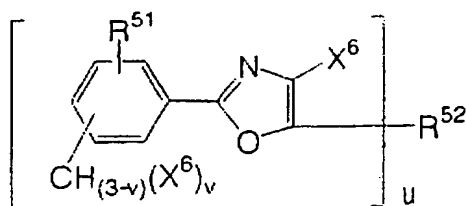
上記一般式(11)で表わされる4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチルフェニル)-オキサゾール誘導体。

(一般式(11)中、 $X^5$ はハロゲン原子であり、 $t$ は1~3の整数であり、 $s$ は1~4の整数であり、 $R^{49}$ は水素原子又は $CH_{3-t}X^5_t$ 基であり、 $R^{50}$ は $s$ 価の置換されていてもよい不飽和有機基である)

## 【0077】

## 【化23】

一般式(12)



## 【0078】

上記一般式(12)で表わされる2-(ハロゲノメチルフェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

(一般式(12)中、 $X^6$ はハロゲン原子であり、 $v$ は1~3の整数であり、 $u$ は1~4の整数であり、 $R^{51}$ は水素原子又は $CH_{3-v}X^6_v$ 基であり、 $R^{52}$ は $u$ 価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

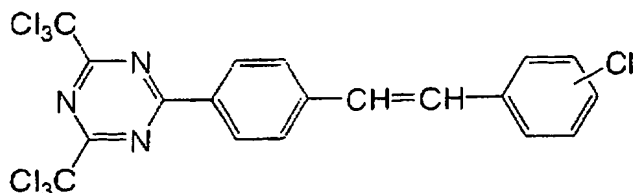
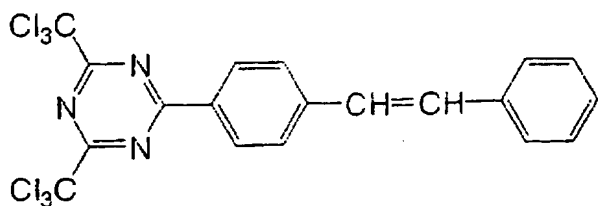
## 【0079】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924(1969)記載の化合物、例えば、2-フェニル4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-

ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリクロルエチル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0080】

【化24】

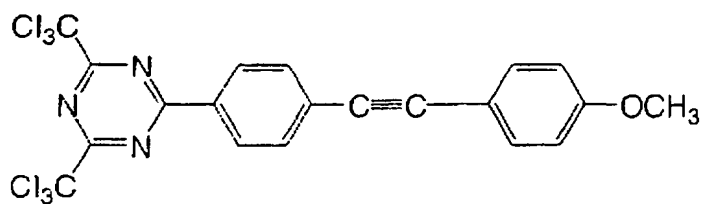
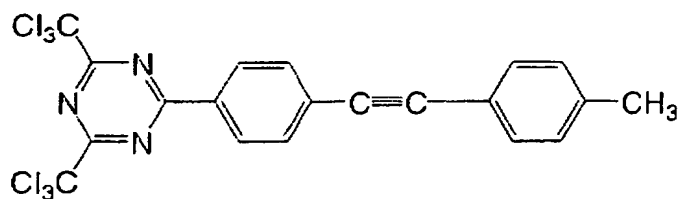
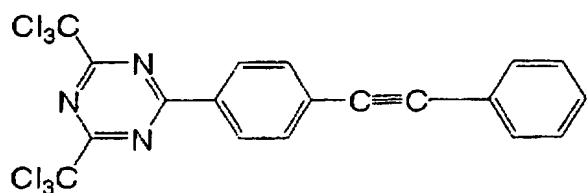


## 【0081】

また、F. C. Schaefer 等による J. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。更に特開昭 62-58241 号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

## 【0082】

## 【化 25】



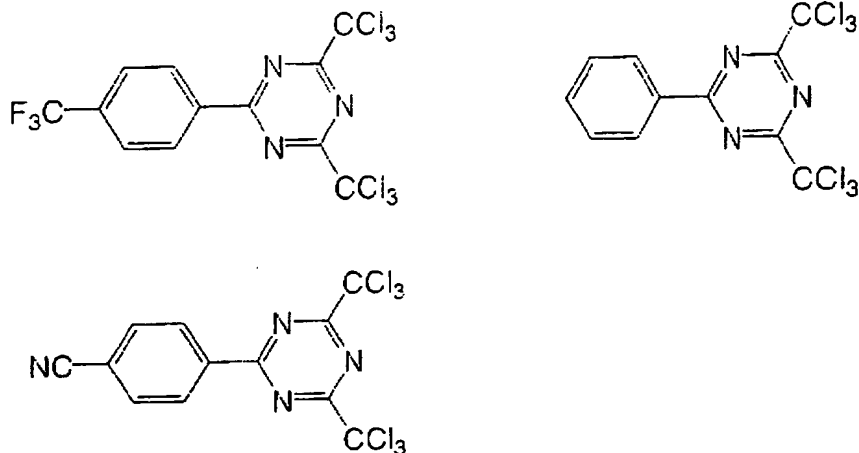
## 【0083】

更に、特開平 5-281728 号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

## 【0084】



## 【化 26】

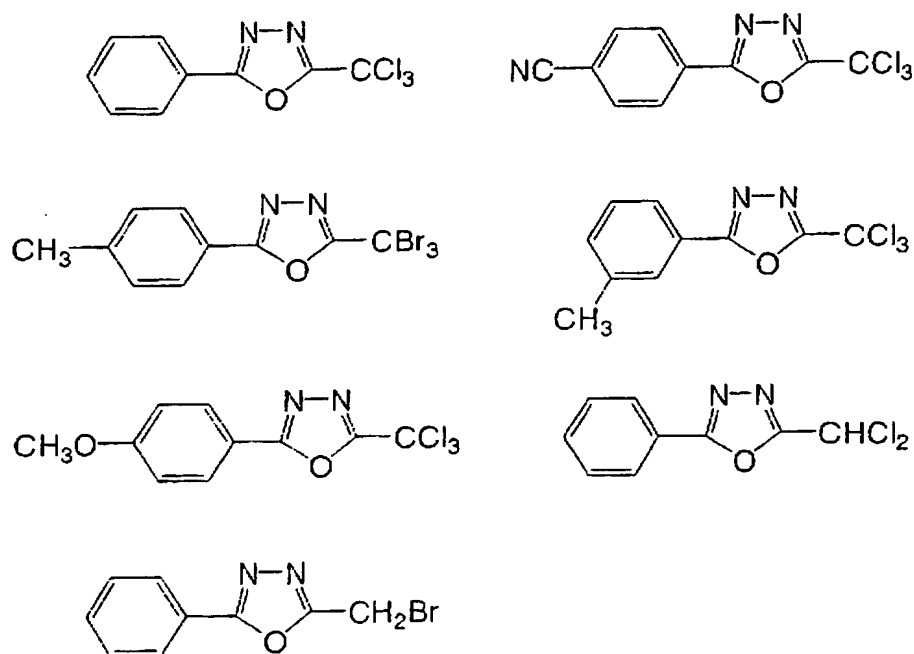


## 【0085】

或いは更に、M. P. H u t t、E. F. E l s l a g e r 及び L. M. H e r b e l 著「J o u r n a l o f H e t e r o c y c l i c c h e m i s t r y」第7巻 (No. 3)、第511頁以降 (1970年) に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

## 【0086】

## 【化 27】



## 【0087】

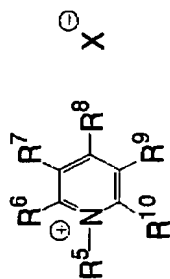
## (k) ピリジウム類化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(k)ピリジウム類化合物の例としては、例えば、特開2001-305734号公報に記載のピリジウム類化合物を挙げることができ、中でも、下記に示す構造であることがより好ましい。

## 【0088】

【表 2】

(E型)



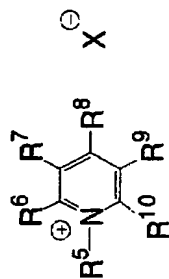
	$R^5$	$R^6$	$R^7$	$R^8$	$R^9$	$R^{10}$	X
II-45		H	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph}$	H	H	$\text{PF}_6$
II-46		Cl	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph}$	H	H	$\text{TsO}^*$
II-47		H	$\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph}$	H	H	$\text{BF}_4$
II-48	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	H	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	H	H	$\text{PF}_6$
II-49	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	H	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph}$	H	H	$\text{PF}_6$
II-50	$\text{CH}_3$	H	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$	H	H	$\text{TsO}^*$
II-51	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	H	H	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph}$	H	$\text{PF}_6$















【0089】

【表 3】

(E型)



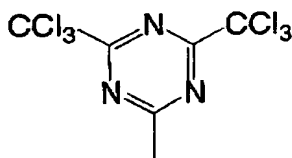
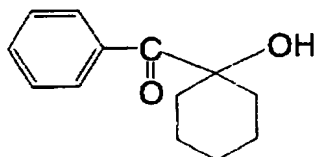
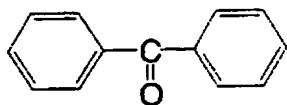
	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	X
II-52	 -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	H	H	 -CH <sub>2</sub> -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	PF <sub>6</sub>
II-53	 -CH <sub>2</sub> -	H	H	H	H	 -CH <sub>2</sub> -O-C(=O)-C(=O)-Ph	PF <sub>6</sub>
II-54	 -CH <sub>2</sub> -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	BF <sub>4</sub>
II-55	 -CH <sub>2</sub> -	H	H	H	H	 -CH <sub>2</sub> -O-C(=O)-C(=O)-Ph	PF <sub>6</sub>
II-56	 -CH <sub>2</sub> -	H	H	 -CH <sub>2</sub> -O-C(=O)-C(=O)-C(=O)-C(=O)-O-CH <sub>3</sub>	H	H	PF <sub>6</sub>
II-57	 -CH <sub>2</sub> -	H	H	 -CH <sub>2</sub> -O-C(=O)-C(=O)-C(=O)-C(=O)-O-CF <sub>3</sub>	H	H	BF <sub>4</sub>

【0090】

これらの重合開始能を有する構造の中でも、下記に示す構造を有する芳香族ケトン類やトリアジン類が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

【0091】

【化28】



【0092】

また、このような重合開始能を有する構造は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0093】

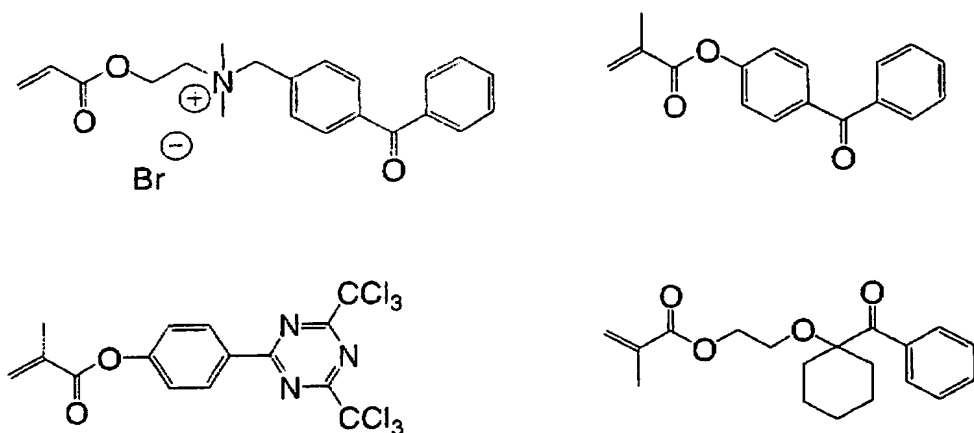
これらの重合開始能を有する構造がペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0094】

本発明における重合開始能を有する官能基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0095】

## 【化 29】



## 【0096】

〔架橋性基を有する共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーを構成する架橋性基を有する共重合成分としては、例えば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知の架橋性基（架橋反応に用いられる構造を有する官能基）が側鎖にペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、架橋性基と、が共に存在する構造を有する。

## 【0097】

これらの従来公知の架橋性基の中でも、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

また、このような架橋性基は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

## 【0098】

これらの架橋性基をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成

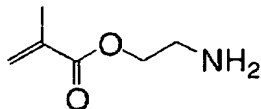
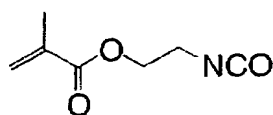
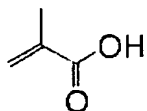
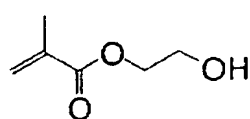
のしやすさよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0099】

本発明における架橋性基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0100】

【化30】



【0101】

〔その他の共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーには、皮膜形成性、親／疎水性、溶媒溶解性、重合開始性などを調整するために、以下に示すような第3の共重合成分を用いてもよい。

この第3の共重合成分としては、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な化合物ならいかなる化合物も用いることができる。重合性などを考慮すれば、好ましいのは、炭素数が1～20までのアルキル基がペンダントされた、アクリル、メタクリルモノマーが好ましい。またこの際、アルキル基はいかなる置換基で置換されていてもよい。

また、重合開始能を有する構造がベンゾフェノン類などの水素引き抜きにより重合が開始する系である場合には、その他の共重合成分として、イソプロピルメタクリレートを用いると、開始効率が上昇するため好ましい。

これらのその他の共重合成分としては、単独で使用してもよいし、2種以上を用いてもよい。

## 【0102】

本発明における特定重合開始ポリマーにおいて、重合開始基を有する共重合成分 (A) と、架橋性基を有する共重合成分 (B) と、の共重合モル比としては、(A) が 1 モル%以上、かつ、(B) が 10 モル%以上であることが好ましく、(A) が 1～50 モル%、かつ、(B) が 10～70 モル%であることが好ましく、グラフト重合反応や架橋反応後の重合開始層の膜性の観点から (A) が 5～30 モル%、かつ、(B) 20～70 モル%であることがより好ましい。

## 【0103】

また、本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量は、重合開始層のモノマー溶液への溶解性などの観点から、1 万～1000 万であることが好ましく、1 万～500 万であることがより好ましく、10 万～100 万であることが更に好ましい。

## 【0104】

これら上述の共重合成分を、共重合させることで本発明における特定重合開始ポリマーを合成することができる。また、共重合体を合成するには、いかなる重合法をも用いることができるが、重合反応の簡便さの観点から、ラジカル重合反応を利用することが好ましい。

以上、本発明における特定重合開始ポリマーについて説明したが、特定重合開始ポリマーが共重合により合成されることに限定されるわけではなく、例えば、側鎖に重合開始基を有するポリマーを合成し、その後、そのポリマー内に、適量の架橋性基を導入することで、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。また、重合開始基と架橋性基とを共に有する 1 つのモノマーユニットを重合して、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。

## 【0105】

〔特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層〕

上記の特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化する方法としては、特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法、及び架橋剤を用いる方法があり、中でも、架橋剤を用いる方法が好ましい。なお、架橋剤を用いる方法と特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を併用してもかまわない。



特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法としては、例えば、架橋性基が $-NCO$ である場合、熱をかけることにより自己縮合反応が進行する性質を利用したものである。この自己縮合反応が進行することにより、架橋構造を形成することができる。

#### 【0106】

また、架橋剤を用いる方法に用いられる架橋剤としては、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知のものをを用いることができる。

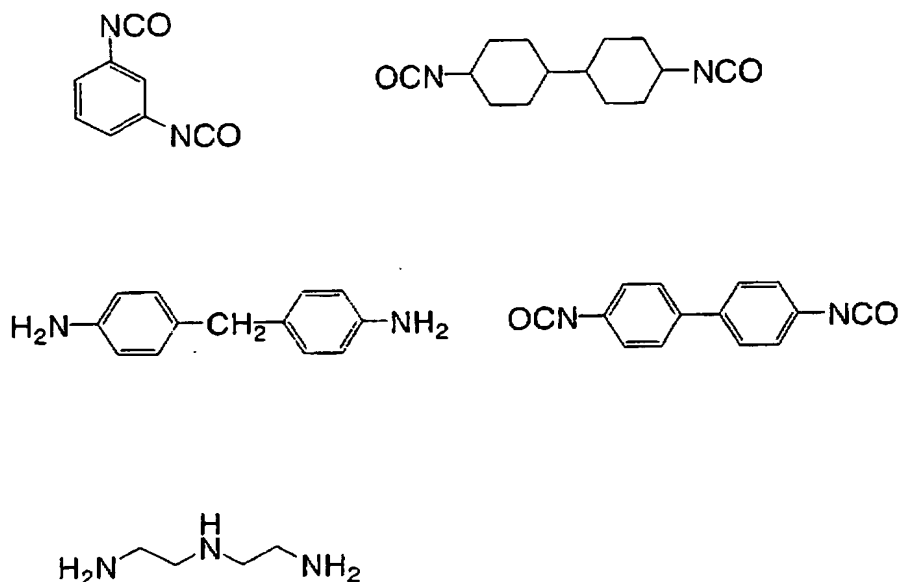
特定重合開始ポリマー中の架橋性基と架橋剤との好ましい組み合わせとしては、(架橋性基, 架橋剤) = ( $-COOH$ , 多価アミン)、( $-COOH$ , 多価アジリジン)、( $-COOH$ , 多価イソシアネート)、( $-COOH$ , 多価エポキシ)、( $-NH_2$ , 多価シソシアネート)、( $-NH_2$ , アルデヒド類)、( $-NCO$ , 多価アミン)、( $-NCO$ , 多価イソシアネート)、( $-NCO$ , 多価アルコール)、( $-NCO$ , 多価エポキシ)、( $-OH$ , 多価アルコール)、( $-OH$ , 多価ハロゲン化合物)、( $-OH$ , 多価アミン)、( $-OH$ , 酸無水物)が挙げられる。中でも、架橋の後にウレタン結合が生成し、高い強度の架橋が形成可能であるという点で、(官能基, 架橋剤) = ( $-OH$ , 多価イソシアネート)が、更に好ましい組み合わせである。

#### 【0107】

本発明における架橋剤の具体例としては、以下に示す構造のものが挙げられる。

#### 【0108】

## 【化 31】

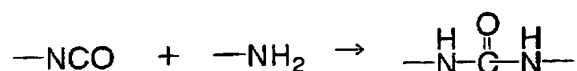
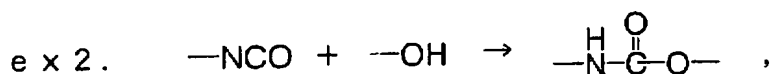
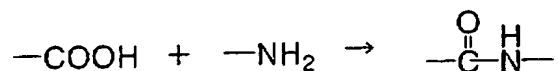
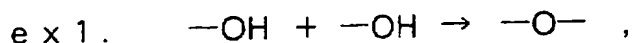


## 【0109】

このような架橋剤は、重合開始層の成膜の際、上述の特定重合開始ポリマーを含有する塗布液に添加される。その後、塗膜の加熱乾燥時の熱により、架橋反応が進行し、強固な架橋構造を形成することができる。より詳細には、下記の ex 1. で示される脱水反応や ex 2. で示される付加反応により架橋反応が進行し、架橋構造が形成される。なお、この架橋反応時の加熱温度条件としては、50～300℃の範囲であることが好ましく、50～150℃の範囲であることがより好ましく、80℃～150℃の範囲であることが更に好ましい。

## 【0110】

## 【化 3 2】



## 【0111】

また、塗布液中の架橋剤の添加量としては、特定重合開始ポリマー中に導入されている架橋性基の量により変化するが、通常、架橋度合、架橋剤の溶出性などの観点から、架橋性基のモル数に対して 0.01～50 当量であることが好ましく、0.01～10 当量であることがより好ましく、0.5～3 当量であることが更に好ましい。

## 【0112】

本発明においては、重合開始層の架橋反応として、上述した自己縮合反応、脱水反応、付加反応などをはじめとする公知の架橋反応を 1 つ用いてもよいし、2 種以上の架橋反応を併用してもよい。例えば、自己縮合反応と、架橋剤を用いる架橋反応とを併用することで、より強固な架橋構造を有する重合開始層を形成することができる。

## 【0113】

## 〔支持体〕

本発明において、上記重合開始層が設けられる支持体には、特に制限はなく、寸度的に安定な板状物であり、必要な可撓性、強度、耐久性等を満たせばいずれのものも使用できるが、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅

等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙若しくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

中でも、本発明に用いられる支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、ポリエステルフィルムがより好ましい。更に、アルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムも好ましい。

#### 【0114】

##### 〔重合開始層の成膜〕

本発明における重合開始層は、上述の特定重合開始ポリマーを適当な溶剤に溶解し、塗布液を調製し、その塗布液を基材上に塗布などにより配置し、溶剤を除去し、架橋反応が進行することにより成膜する。

#### 【0115】

##### (溶媒)

重合開始層を塗布する際に用いる溶媒は、上述の特定重合開始ポリマーが溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点40℃～150℃程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチル

エーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

#### 【0116】

重合開始層の塗布量は、グラフト重合性や膜性強度などの観点から、乾燥後の重量で、0.1～20 g/m<sup>2</sup>が好ましく、更に、1～15 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

#### 【0117】

本発明における重合開始層は、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる。かかる重合開始層の表面に、グラフトポリマーが生成することから、後述するグラフトポリマーの生成工程において、重合性基を有する化合物を含有する溶液を接触させた場合に、その溶液中に重合開始層中の開始剤成分（重合開始能を有する成分）が溶出することを防止することができる。また、かかる重合開始層は、通常のラジカルによる架橋反応のみならず、縮合反応や付加反応を積極的に利用することも可能であるため、より強固な架橋構造を得ることができる。その結果、重合開始層中の開始剤成分が溶出することをより効率良く防止することができ、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられ、重合開始層表面には直接結合したグラフトポリマーのみが画像様に生成されることになる。

#### 【0118】

<（2）重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターンを形成する工程>

##### 〔グラフト重合〕

本発明において、重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させる方法としては、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いる。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に結合及び重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。本

発明においては、活性種が与えられる高分子化合物が、上述の特定重合開始ポリマーとなる。

なお、本発明におけるグラフトポリマーは、重合開始層中の高分子化合物鎖上に存在する活性種に、所望のポリマーを結合させてなるポリマーをも含むものである。

#### 【0 1 1 9】

本発明において、グラフト重合は、支持体上に設けられた重合開始層を、プラズマ、若しくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させて重合開始能を発現させ、その後、その活性表面と重合性基を有する化合物（例えば、親水性モノマー）とを反応させることによりグラフトポリマーを生成させるものである。

#### 【0 1 2 0】

〔重合開始層に活性種を与えるためのエネルギー付与〕

重合開始層、すなわち、該重合開始層を構成する特定重合開始ポリマーに、活性種を与えるためのエネルギー付与方法には特に制限はなく、重合開始層中の重合開始基を活性化させ、その活性種に重合性基を有する化合物をグラフト重合させ得るエネルギーを付与できる方法であれば如何なるものであってもよく、具体的には、例えば、露光等の活性光線照射が、コスト、装置の簡易性の観点から好ましい。

エネルギー付与に使用し得る活性光線としては、紫外線、可視光、赤外光が挙げられるが、これらの活性光線の中でも、紫外線、可視光が好ましく、重合速度に優れるという点から紫外線が特に好ましい。活性光線の主たる波長が250 nm以上800 nm以下であることが好ましい。

光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、蛍光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステン白熱ランプ、太陽光などが挙げられる。

活性光線の照射の所要時間は目的とする親／疎水化度及び使用する光源により異なるが、通常数秒～24時間である。

#### 【0 1 2 1】

ここで、本発明におけるグラフト重合を用いたグラフトポリマーの生成につい

て説明する。

例えば、上述の重合開始層が疎水的表面を有する場合には、重合性基を有する化合物として親水性の化合物を使用することが必要である。かかる親水性の化合物を用いたグラフトポリマーの生成方法としては、具体的には、

1. 上述の重合開始層上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法。

2. 上述の重合開始層を備える基材を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法。

とに大別される。

以下、重合性基を有する化合物として親水性の化合物を用いた場合のグラフト重合によるグラフトポリマーの生成方法について詳細に説明する。

#### 【0122】

「1. 重合開始層上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法」

この方法では、基材上に形成された前記重合開始層（以下、下層を称する場合がある。）上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層（以下、適宜、単に上層と称する。）を配置し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性化合物を直接結合及び重合させて、親水性層を形成するものである。

この方法で用いられる重合性基を有する親水性化合物としては、以下に示す、重合性基を有する親水性ポリマー、親水性マクロモノマー、親水性モノマー等を用いることができ、また、これらを併用してもよい。なお、重合性基を有する親水性ポリマーを用いる場合、重合開始層に結合する際に、必ずしも連鎖重合反応を必要とするものではなく、少量の重合性基が反応するだけでもよい。

#### 【0123】

（重合性基を有する親水性ポリマー）

上層に含まれる重合性基を有する親水性ポリマーとは、分子内に、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基が導入された

ラジカル重合性基含有親水性ポリマーを指し、このラジカル重合性基含有親水性ポリマーは、重合性基を主鎖末端及び／又は側鎖に有することを要し、その双方に重合性基を有することが好ましい。以下、重合性基を（主鎖末端及び／又は側鎖に）有する親水性ポリマーを、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと称する。

#### 【0124】

このようなラジカル重合性基含有親水性ポリマーは以下のようにして合成することができる。

合成方法としては、（a）親水性モノマーとエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーを共重合する方法、（b）親水性モノマーと二重結合前駆体を有するモノマーを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、（c）親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法、が挙げられる。これらの中でも、特に好ましいのは、合成適性の観点から、親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法である。

#### 【0125】

また、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの合成に用いられる親水性モノマーとしては、（メタ）アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基及びエーテル基などの親水性基を有するモノマーが挙げられる。

上層を構成するラジカル重合性基含有親水性ポリマーとしては、これらの親水



性モノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて得られる親水性ホモポリマー若しくはコポリマーが挙げられる。

#### 【0126】

(a)の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合するエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、例えば、アリル基含有モノマーがあり、具体的には、アリル(メタ)アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

また、(b)の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合する二重結合前駆体を有するモノマーとしては、2-(3-クロロ-1-オキソプロポキシ)エチルメタクリレートが挙げられる。

#### 【0127】

更に、(c)の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性ポリマー中のカルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩と、水酸基及びエポキシ基などの官能基と、の反応を利用して不飽和基を導入するために用いられる付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートなど挙げられる。

#### 【0128】

(親水性マクロモノマー)

また、上層に含まれるラジカル重合性基含有親水性ポリマーが、親水性マクロモノマーであってもよい。本発明において用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」(編集者 山下雄也)の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。

本発明で用いられる親水性マクロモノマーで特に有用なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルステレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロモノマー、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミ

ド、N-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロモノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロモノマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロモノマーである。またポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本発明のマクロモノマーとして有用に使用することができる。

これらの親水性マクロモノマーのうち有用なものの分子量は、250～10万の範囲で、特に好ましい範囲は400～3万である。

#### 【0129】

また、上層の形成にあたって、上記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの他に、更に、親水性モノマーを添加してもよい。親水性モノマーを添加することにより、重合開始層と結合したラジカル重合性基含有親水性ポリマー（グラフト鎖）の側鎖の重合性基に、更に、親水性モノマーがグラフト重合することで、枝分かれ構造を有するグラフト鎖が形成される。重合開始層表面に生成したグラフトポリマーの側鎖に重合性基がある場合に、そこから、更に、重合性基を有する化合物（モノマー、マクロマー、ポリマーをも含む）がグラフト重合してグラフト鎖が生成し、グラフト鎖が枝分かれ構造を形成したものを指す。このような枝分かれ構造によれば、運動性が高い親水性グラフト鎖の形成密度、運動性ともに飛躍的に向上するため、更なる高い親水性が発現するものである。

この親水性モノマーの添加量は上層の全固形分に対し、塗布性の観点から、0～60重量%が好ましい。

#### 【0130】

（親水性モノマー）

上層を形成する際、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと併用するのに有用な、親水性モノマーとしては、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の荷電に解離しうる酸性基を有するモノマーが

挙げられるが、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、シアノ基などの非イオン性の基を有する親水性モノマーを用いることもできる。

本発明において、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーとの併用に、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。

### 【0131】

例えば、(メタ) アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン(メタ) アクリレート、3-スルホプロピレン(メタ) アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート若しくはそれらの塩、2-ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-トリメチルアンモニウムプロピル(メタ) アクリレート、3-トリメチルアンモニウムプロピル(メタ) アクリルアミド、N, N, N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル) アンモニウムクロライド、などを使用することができる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ) アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ) アクリレートなども有用である。

なお、これらの親水性モノマーは、上述のラジカル重合性基含有親水性ポリマーと併用するのに有用であるものとして説明したが、この親水性モノマーが上層中に単独で用いられ、グラフト重合により重合開始層に直接結合及び重合させて、親水性層を形成してもよい。

### 【0132】

### (上層組成物用溶媒)

本発明において上層形成用の組成物に使用する塗布溶剤は、上層の主成分である前記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーや親水性モノマーなどが溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

### 【0133】

必要に応じて溶剤に添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、*n*-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（市販品としては、例えば、エマルゲン910、花王（株）製など）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（市販品としては、例えば、商品名「ツイーン20」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

### 【0134】

上層の塗布量は、表面親水性や均一な塗膜の形成性などの観点から、固形分換算で0.1～10 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、特に1～5 g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

### 【0135】

「2. 上述の重合開始層を備える基材を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合する方法」

この方法では、基材上に形成された前記重合開始層を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性化合物を直接結合及び重合させて、親水性層を形成するものである。

なお、この方法で用いられる重合性基を有する親水性化合物としては、上記 1 . の方法にて用いられた重合性基を有する親水性ポリマー、親水性マクロマー、及び親水性モノマーを用いることができ、また、これらを併用してもよい。なお、重合性基を有する親水性ポリマーを用いる場合、重合開始層に結合する際に、必ずしも連鎖重合反応を必要とするものではなく、少量の重合性基が反応するだけでもよい。

#### 【0136】

(重合性基を有する親水性化合物溶液用溶媒)

この重合性基を有する親水性化合物溶液に用いられる塗布溶剤は、重合性基を有する親水性化合物が溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

#### 【0137】

また、例えば、上述の重合開始層が親水性表面を有する場合には、重合性基を有する化合物として疎水性の化合物を使用することが必要である。かかる疎水性の化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、スチレンなどの疎水性モノマー、更には、疎水性マクロマーや重合性基を有する疎水性ポリマーが用いられる。これら重合性基を有する疎水性化合物を、上述のグラフトポリマーの生成方法を用いて、グラフト重合させることにより、疎水性グラフトポリマーが生成される。

#### 【0138】

上述のようにして生成したグラフトポリマーにより形成されるグラフト層の厚さは、グラフトポリマー特有の優れた運動性の発現などの観点から、 $0.001 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましい。

**【0139】**

上述のようにして生成したグラフトポリマーは、重合開始層と直接結合しているものであるため、耐久性に優れたものとなる。

**【0140】**

上述した本発明のパターン形成方法によれば、重合開始層上に、グラフトポリマーを生成領域と非生成領域とを形成することにより、親／疎水性パターンを得ることができる。このようなグラフトポリマーは、その自由度の高い特性により、親水性領域と疎水性領域との間に明確な境界を付与することができるため、そのため、緻密さや精細さを求められるような、種々の用途に応用することが容易になる。

**【0141】**

＜（３）親／疎水性パターンにおける親水性領域又は疎水性領域に色材を付着させる工程＞

本発明の画像形成方法においては、上述の（１）及び（２）工程に加え、（３）親／疎水性パターンにおける親水性領域又は疎水性領域に色材を付着させる工程を有することを特徴とする。

本工程において、上述の方法で得られた親／疎水性パターンに可視画像形成可能な色材を付着させることで可視画像が形成される。ここで、親／疎水性パターンに吸着させる色材は、可視画像を形成しうる物質であれば、無機化合物でも、有機化合物あってもよい。なお、可視像を形成しうる物質とは、可視波長領域に吸収を有する物質を指し、具体的には、例えば、有色の染料或いは顔料、光非透過性の各種顔料、金属微粒子などが挙げられる。

また、上述の（１）及び（２）工程を経て形成された親／疎水性パターンには、その親水性又は疎水性領域を形成しているグラフトポリマーの性質により、付着させる色材を選択する必要がある。

**【0142】**

（親水性グラフトポリマーの極性基と色材との関係）

具体的には、親水性グラフトポリマーの親水性基がスルホン酸塩やカルボン酸塩などの負の電荷を有する場合、正の電荷を有する分子、例えば、カチオン染料

などを吸着させることで可視画像を形成することができる。

このような画像形成に用い得るカチオン性の色材としては、カチオン染料やカチオン性に帯電させた無機顔料、金属微粒子及び表面にカチオン性の表面層を形成してなる被覆顔料、被覆金属微粒子などが挙げられる。

ここで、用い得るカチオン染料としては、公知の染料を色調や画像濃度などの目的に応じて適宜選択して使用することができる。このようなカチオン染料は前記スルホン酸基、カルボン酸基などの極性変換基である酸性基の機能により電氣的にグラフトポリマーに引き寄せられ、グラフト層の表面のみならず内部へも浸透して最終的に酸性基と結合して画像が形成されるものと考えられる。この画像はイオン性の相互作用によるため、強固に吸着し、少ない染料で堅牢度の高い高濃度の画像が形成される。

#### 【0143】

カチオン染料としては、具体的には、発色団の末端にアルキルアミノ、アラルキルアミノ結合を有する染料、スルホン酸アルキルアミド結合などの酸アミド結合を有する染料、カチオンを形成し得る基を有するアゾ染料、メチン染料、チアゾール・アゾ染料などの複素環化合物などが挙げられる。また、カチオン染料の骨格としては、トリフェニルメタン、ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾなどが挙げられ、このような染料は、例えば、「新染料化学」細田 豊著、技報堂、(1957年)の第316頁～322頁に詳述されている。

#### 【0144】

他の画像形成機構として、例えば、親水性グラフトポリマーの親水性基がアンモニウム基などのカチオン性の電荷をもつ場合、負の電荷をもつ分子、例えば、酸性染料などを吸着して可視画像が形成される。

このような画像形成に用い得るアニオン性の色材としては、酸性染料やアニオン性に帯電させた無機顔料、金属微粒子及び表面にアニオン性の表面層を形成してなる被覆顔料、被覆金属微粒子などが挙げられる。

ここで、用い得る酸性染料としては、公知の染料を色調や画像濃度などの目的に応じて適宜選択して使用することができる。このような酸性染料としては、ア

ゾ系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系、キサントゲン系、アジン、キノリンなどの染料が挙げられ、これらのいずれでも任意に用いることができる。具体的には、例えば、C. I. Acid Yellow 1、C. I. Acid Orange 33、C. I. Acid Red 80、C. I. Acid Violet 7、C. I. Acid Blue 93などが挙げられ、このような染料は、例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編、丸善、（1970年）の第392頁～471頁に詳述されている。

#### 【0145】

可視画像の形成に用いられる色材は1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の色調を得るため、予め複数の色材を混合して用いることもできる。

#### 【0146】

色材を親／疎水性領域に付着させる方法としては、色材分子を溶解又は分散させた液を、上述の（1）及び（2）の工程を経て得られた親／疎水性パターン上に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に親／疎水性パターンが形成された支持体を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の色材を供給し、所望の親水性領域又は疎水性領域との間に十分な付着がなされるために、溶液又は分散液と親水性領域又は疎水性領域との接触時間は、10秒から60分程度であることが好ましく、1分から20分程度であることが更に好ましい。

色材は、親／疎水性領域に付着し得る最大量付着されることが、画像の鮮鋭度、色調及び耐久性の点で好ましい。また、付着の効率からは、溶液、分散液の濃度は、少なくとも10～20質量％程度が好ましい。

#### 【0147】

これらの色材の使用量は、画像形成機構やその目的に応じて適宜選択することができるが、イオン性の吸着により導入される場合には、一般的な画像形成材料に用いる発色材料、有色材料の使用量に比較して、少量で、高濃度、高鮮鋭度の画像を形成することができる。

#### 【0148】



また、他の画像形成機構として、疎水性領域に、例えば、油性インクの如き疎水性の色材を付着させる方法が挙げられる。このような画像形成機構を用いる場合には、親水性表面を有する重合開始層と疎水性グラフトポリマーとからなる親／疎水性パターン材料を用い、該疎水性グラフトポリマーに疎水性の色材を付着させる方法や、疎水性表面を有する重合開始層と親水性グラフトポリマーとからなる親／疎水性パターン材料を用い、親水性グラフトポリマーが形成されていない疎水性領域表面（つまり、疎水性の重合開始層表面）に色材を付着させる方法のいずれかが適用できる。

#### 【0149】

また、疎水性ポリマー含有する樹脂フィルムを支持体として用い、無機顔料や金属顔料などの光非透過性の材料を付着（吸着）させる、或いは、光透過性の有色染料を付着（吸着）させる、という画像形成機構を用いた場合には、OHPや街頭における電飾のごとき光透過性のパターン形成材料、ディスプレイ材料をも容易に得ることができる。

#### 【0150】

本発明の画像形成方法によれば、画質及び解像度に優れた鮮鋭な画像を形成することが可能であり、更には、形成された画像の耐久性が良好であるため、多用途に好適に使用しうるという利点を有する。これにより、目的に応じた種々の画像が容易に形成でき、また、大面積での画像形成も容易なため、後述する平版印刷版や材料ディスプレイなどに好適に適用しうるなど、広い用途が期待される。

#### 【0151】

次に、本発明の平版印刷版について、詳細に説明する。

##### [平版印刷版]

本発明の平版印刷版は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与し、該エネルギーが付与された箇所にグラフト重合を用いてグラフトポリマーを生成させて形成した親／疎水性パターンと、を備えることを特徴とする。

つまり、本発明の平版印刷版は、本発明のパターン形成方法を用いて得られた親／疎水性パターンを画像部及び非画像部として使用するものである。例えば、疎水性表面を有する重合開始層と親水性グラフトポリマーとの組み合わせからなる親／疎水性パターンの場合、版面に湿し水と油性インクとを供給することで、湿し水は形成された親水性領域（グラフトポリマーからなる領域）に吸着して非画像部を形成し、疎水性領域（重合開始層からなる領域）は疎水性の油性インク受容領域となり、画像部を形成する。親水性領域は親水性グラフトポリマーが直接重合開始層と結合しており、高い親水性に起因する保水性及びその耐久性に優れるため、非画像部の汚れの発生が効果的に抑制される。また、画像部は疎水性表面を有する重合開始層より構成されるが、親水性領域の高い親水性とあいまって、親水性領域と疎水性領域との差が大きくなり、優れた画質の画像を形成することができ、更には、印刷版としての耐刷性に優れるという効果を有している。

#### 【0152】

なお、本発明における「高い（優れた）親水性」とは、水との接触角に換算して  $20^{\circ}$  以下の水濡れ性を呈する状態をいう。接触角の測定方法は、公知の方法が適用でき、例えば、協和界面科学（株）製、C A - Z などの市販の装置を用いて接触角（空中水滴）を測定する方法などを適用することができる。この方法で、接触角に換算して  $20^{\circ}$  以下であれば、本発明の好ましい親水性が達成されていると判断することができる。

#### 【0153】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

##### 〔実施例1〕

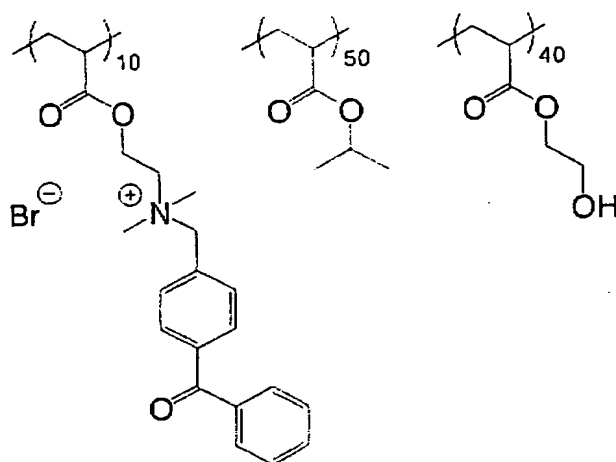
（特定重合開始ポリマーの合成）

300ml の三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル（MFG）30g を加え  $75^{\circ}$  に加熱した。そこに、 $[2-(\text{Acryloyloxy})\text{ethyl}]\text{ (4-benzoylbenzyl) dimethyl ammonium bromide}$  8.1g と、2-Hydroxyethylme

thaacrylate 9.9 g と、isopropylmethacrylate 13.5 g と、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 0.43 g と、MFG 30 g と、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマーAを得た。

【0154】

【化33】



【0155】

(重合開始層の形成)

膜厚0.188 mmのポリエチレンテレフタレートフィルム(製品名:M4100、東洋紡社製)を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液をロッドバー18番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は6.2 μmであった。

【0156】

[重合開始層塗布液]

・ 上記特定重合開始ポリマーA	0.4 g
・ TDI (トリレン-2, 4-ジイソシアネート)	0.16 g
・ プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG)	1.6 g

【0157】

(重合性基を有する化合物；親水性ポリマー (P-1) の合成)

ポリアクリル酸 (平均分子量 25,000) 18 g を、ジメチルアセトアミド (DMAC) 300 g に溶解し、そこに、ハイドロキノン 0.41 g と、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 19.4 g と、ジブチルチンジラウレート 0.25 g と、を添加し、65℃、4時間反応させた。得られたポリマーの酸価は 7.02 meq/g であった。その後、1 mol/l (1N) の水酸化ナトリウム水溶液でカルボキシル基を中和し、酢酸エチルを加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して、側鎖に重合性基を持つ親水性ポリマー 18.4 g (P-1) を得た。

#### 【0158】

(上層の形成)

重合開始層が形成された支持体の該重合開始層上に、下記の塗布液組成物 1 をロッドバー 6 番を用いて塗布し、80℃で2分乾燥後し、上層を形成した。前記塗布液組成物 1 の塗布面状は均一であった。

[重合開始層塗布液]

- |                           |      |
|---------------------------|------|
| ・ 側鎖に重合性基を持つ親水性ポリマー (P-1) | 2 g  |
| ・ 水                       | 18 g |

#### 【0159】

(グラフト重合)

このようにして得られた上層に以下の条件で画像様にエネルギーを付与し、グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターン形成材料 1 を得た。

エネルギー付与は、アルゴン雰囲気下で 400 W 高圧水銀灯 (UVL-400 P, 理工科学産業 (株) 製) を使用し、80 分間画像様に照射することにより実施した。光照射後、支持体をイオン交換水でよく洗浄した。

#### 【0160】

[実施例 2]

実施例 1 において、塗布液組成物 1 中の親水性ポリマー (P-1) を以下の方法で合成されたマクロモノマー (P-2) に代えた他は、実施例 1 と同様の方法

で、親／疎水性パターン形成材料 2 を得た。

#### 【0161】

(重合性基を有する化合物；マクロモノマー (P-2) の合成)

アクリルアミド 30 g と、3-メルカプトプロピオン酸 3.8 g と、をエタノール 70 g に溶解後、窒素雰囲気下 60℃ に昇温し、2,2-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 300 mg を加えて 6 時間反応した。反応後白色沈殿を濾過し、メタノールで十分洗浄して、末端カルボン酸プレポリマーを 30.8 g 得た (酸価 0.787 meq/g、分子量  $1.29 \times 10^3$ )。

前記プレポリマー 20 g をジメチルスルホキシド 62 g に溶解し、グリシジルメタクリレート 6.71 g と、N,N-ジメチルドデシルアミン (触媒) 504 mg と、ハイドロキノン (重合禁止剤) 62.4 mg と、を加え、窒素雰囲気下 140℃ で 7 時間反応した。反応溶液をアセトンに加え、ポリマーを沈殿させ、よく洗浄して、末端メタクリレートマクロモノマー 23.4 g (P-2) を得た。得られたマクロモノマーの分子量は、 $1.43 \times 10^3$ であった。

#### 【0162】

##### [実施例 3]

実施例 1 において、以下の方法にてグラフトポリマーの生成領域と非生成領域とを形成した他は、実施例 1 と同様の方法で、親／疎水性パターン形成材料 3 を得た。

重合開始層が形成された支持体を、アクリル酸 (10 wt %、溶媒：水) 溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で 400 W 高圧水銀灯を使用し 30 分間、画像様に光照射した。光照射後、支持体をイオン交換水でよく洗浄した。

#### 【0163】

##### [パターン形成性の評価]

得られた親／疎水性パターン形成材料 1～3 を、カチオン性色素であるメチレンブルー水溶液 (0.5 質量%) に 5 分浸漬した。すると、親／疎水性パターン形成材料 1 及び 2 においては、グラフトポリマーが生成している領域に、色素が選択的に吸着し、 $L/S = 5 \mu m / 5 \mu m$  のパターンが形成されていることが確認された。また、親／疎水性パターン形成材料 3 においては、グラフトポリマー

が生成している領域に、色素が選択的に吸着し、 $L/S = 10\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ のパターンが形成されていることが確認された。

#### 【0164】

##### [印刷版としての評価]

得られた親／疎水性パターン形成材料 1～3 を、平版印刷版として用い、下記の方法で印刷に供した。なお、親／疎水性パターン形成材料 1～3 を平版印刷版として用いる場合には、グラフトポリマーが生成領域が非画像部、重合開始層が露出している領域が画像部となり、該画像部にインキが付着することになる。

親／疎水性パターン形成材料 1～3 をリスロン印刷機に装着し、湿し水として、富士写真フイルム（株）製の IF201（2.5%）、IF202（0.75%）を、インクとして、大日本インキ化学工業（株）製の GEOS-G 墨を、供給して、通常通り印刷を行った。

#### 【0165】

得られた印刷物の画像部が良好に形成されているかどうか、及び非画像部に汚れが生じていないかを観察したところ、いずれの親／疎水性パターン形成材料 1～3 からなる平版印刷版についても、画像部のヌケや非画像部の汚れのない良好な画質の印刷物が得られた。

その後、1万枚の印刷を継続したが、いずれの親／疎水性パターン形成材料 1～3 からなる平版印刷版についても、1万枚の印刷が終了した時点であっても、画像部のかすれや非画像部の汚れの発生もなく、良好な印刷物が得られた。

これにより、本発明のパターン形成方法で得られたパターン形成材料を平版印刷版（本発明の平版印刷版）として用いた場合、印刷物の画質、耐刷性ともに良好であることがわかった。

#### 【0166】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、特殊な材料や化合物、また、高エネルギーを必要とすることなく、簡易な方法で、広範囲に応用可能な微細で鮮明なパターンを形成することのできるパターン形成方法と、該パターン形成方法を用いた、画質及び解像度に優れた画像形成方法と、更に、当該パターン形成方法により作製された平版印刷

版を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特殊な材料や化合物、また、高エネルギーを必要せず、簡易な方法で、広範囲に応用可能な微細で鮮明なパターンを形成できるパターン形成方法と、該パターン形成方法を用いた、画質及び解像度に優れた画像形成方法と、更に当該パターン形成方法により作製された平版印刷版を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターンを形成する工程と、を有することを特徴とするパターン形成方法、該パターン形成方法を用いた画像形成方法、当該パターン形成方法により作製された平版印刷版。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 1 1 5 9 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社